



TITLE:

極性液体中の電子の溶媒和過程に対する回転拡散方程式の応用(非線型・非平衡状態の統計力学,研究会報告)

AUTHOR(S):

安藤, 隆光

CITATION:

安藤, 隆光. 極性液体中の電子の溶媒和過程に対する回転拡散方程式の応用(非線型・非平衡状態の統計力学,研究会報告). 物性研究 1977, 27(6): F75-F79

ISSUE DATE:

1977-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89305>

RIGHT:

参 考 文 献

- (1) T.TANAKA and G.BENEDEK, Investigative Ophthalmology, St. Louis **14**, 449(1975).
- (2) 田中豊一, 科学 **45**, 280 (1975)
- (3) H. Reiss, J.L. KATZ and E.R. COHEN, J. Chem. Phys. **48**, 5553 (1968); H. Reiss, J. Colloid Interface Science **53**, 61 (1975).
- (4) N.F. Carnahan and K.E. Starling, J. Chem. Phys. **51** 635(1969).

極性液体中の電子の溶媒和過程に対する
回転拡散方程式の応用

東北大・理 安 藤 隆 光

§ 1. 序 論

媒質に放射線をあてると、飛び出した二次電子が媒質中で減速され、熱平衡化して遂には媒質にトラップされる。これを捕促電子というが、この電子自身の強い電場のために周囲の中性分子が配向して溶媒和された電子、すなわち溶媒和電子が生成される。溶媒和時間（捕促電子が生じてから溶媒和電子ができるまでの時間）を理論的に推定するモデルとして Wave Packet Model¹⁾と第一溶媒和層分子の回転を Debye の誘電緩和モデルで考慮するもの^{2),3)}とがある。後者は巨視的な方程式

$$\xi \frac{d}{dt} \langle \theta \rangle = - \mu F \sin \langle \theta \rangle \quad (1)$$

に基づいている。 ξ は摩擦係数、 $\langle \theta \rangle$ は分子双極子と電場 F （ここでは簡単のため一定とする）とのなす角度についての平均値、 μ は永久双極子モーメントである。双極子間相互作用はあらわには考慮されていないが、 ξ に含まれていると考えてよい。ここで注意すべき事は誘電緩和の場合と異なり F は外部電場ではなく、電子による、電子の周囲の分子に作用する電場であるから、 F はかなり強い ($\frac{\mu F}{kT} \cong 5 \sim 15$) というこゝである。さて回転拡散方程式

安藤隆光

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \left(\frac{kT}{\xi} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\mu F}{\xi} \sin \theta \right) \right\} f(\theta, t) \quad (2)$$

を用いて (1) の成り立つ条件を調べてみよう。変数変換 $z = \cos \theta$, $\tau = \frac{kT}{\xi} t$, $a = \frac{\mu F}{kT}$ を行って $\langle z \rangle$ についての運動方程式を求めると,

$$\frac{d}{d\tau} \langle z \rangle = a - 2 \langle z \rangle - a \langle z^2 \rangle \quad (3)$$

となるが, ゆらぎ $\delta^2 = (\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2) / \langle z \rangle^2$ を用いて書き直すと次式が得られる。

$$\frac{d}{d\tau} \langle z \rangle = a - 2 \langle z \rangle - a(1 + \delta^2) \langle z \rangle^2 \quad (4)$$

$a \ll 1$ の場合, (4) の右辺で a を含む項を無視すれば Debye の緩和時間の式 $\tau_D = \xi / 2kT$ が得られる。逆に $a \gg 1$ の場合は, (4) の右辺で第 2 項目及び δ^2 を無視すれば,

$$\frac{d}{d\tau} \langle z \rangle \simeq a(1 - \langle z \rangle^2) \quad (5)$$

が得られるが, さらに $\langle \cos \theta \rangle \rightarrow \cos \langle \theta \rangle$ とすれば (1) が導びける。溶媒和過程の場合, a の値は 5~15 程度なので $a \gg 1$ は充分には満されていない。無視されているゆらぎを考慮する為にも, 我々は回転拡散方程式 (2) を任意の a の値について解く必要がある。⁴⁾

§ 2. 回転拡散方程式の解

(2) は Sturm-Liouville 型固有値問題

$$\begin{aligned} \mathcal{L} u_n(z) &= \lambda_n e^{az} u_n(z) \\ \mathcal{L} &= - \frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) e^{az} \frac{d}{dz} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

に帰着される。初期条件 $f(z, 0) = \delta(z - z_0)$ を満足する (2) の解は

$$f(z, z_0) = f_{eq}(z) + \sum_{n=1}^{\infty} e^{az} u_n(z) u_n(z_0) e^{-\lambda_n \tau}$$

ただし $\lambda_0 = 0, \quad 0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots$ (7)

$$f_{\text{eq}}(z) = a e^{az} / 2 \sinh a$$

となり、 z の平均値を求めると、

$$\langle z \rangle = L(a) + \sum_{n=1}^{\infty} u_n(z_0) B_n(a) e^{-\lambda_n \tau}$$

$$\text{ただし } L(a) = \coth a - 1/a \text{ (Langevin function)} \quad (8)$$

$$B_n(a) = \int_{-1}^1 dz e^{az} z u_n(z)$$

となる。(6) は厳密には解けないので Ritz の変分法を用いて近似的に解くことにする。 $a=0$ のとき (6) は Legendre の微分方程式になるので、Legendre の多項式を基底関数にとり、次のような試行関数を考慮する。

$$\begin{aligned} \psi(z) &= \sum_{n=1}^N C_n \varphi_n(z) \\ \varphi_n(z) &= \left(\frac{2n+1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} P_n(z) e^{-\frac{a}{2}z} \end{aligned} \quad (9)$$

表 1 に a の値とそれに対する近似固有値 λ の計算例を示す。(変分法 (I)) は $N=2$ まで、変分法 (II) は $N=3$ まで基底関数をとった事に相当する。) a が大きくなるほど、基底関数の数をふやす必要があると思われる。

表 1. 変分法による固有値 λ

a	λ (変分法 (I))		λ (変分法 (II))		
0	2	6	2	6	12
5	3.32	10.2	2.91	9.46	16.2
10	9.00	20.9	6.21	18.7	29.2
15	19.9	37.4	12.4	32.4	52.0

§ 3. 溶媒和時間の計算

表 1 を見ると、固有値間の separation がかなり大きいので、最小固有値のみをとり、他の固有値 $\lambda_2, \lambda_3, \dots$ を無視すると (8) より

$$\langle z \rangle - L(a) \simeq e^{-\lambda_1 \tau} (z_0 - L(a)) \quad (10)$$

となり、溶媒和時間を τ_s とすれば、 τ_s は次式で与えられる。

$$\tau_s = \frac{\xi}{\lambda_1 kT} = \frac{8\pi\eta r_0^3}{\lambda_1 kT} \quad (11)$$

ただし Stokes' Law $\xi = 8\pi\eta r_0^3$ (η は分子の粘度、 r_0 は分子半径) を用いた。

固有値 λ_1 を求めるには a 、すなわち F の大きさを決める必要がある。 F は一定と考えてきたが、溶媒和過程の場合 F は一定ではなく分子が配向するにつれて大きさが増すものと思われる。³⁾ ここでは簡単のため、緩和時間 τ_s で指数関数的にその熱平衡値 F_{eq}

表 2. 溶媒和時間 (τ_s) の計算値と実験値との比較。(時間の単位は 293K で 10^{-12} 秒, その他は 10^{-9} 秒)

Solvent	T, K	a	τ_s	実験値
Methanol	181	15.3	0.0330	1 ⁵⁾
Ethanol	166	14.1	0.470	2 ⁵⁾
1-Propanol	152	13.2	56.6	60 ⁵⁾
1-Propanol	176	11.7	4.23	5 ⁵⁾
Methanol	231	11.8	7.29	32 ⁶⁾
Ethanol	228	10.3	37.3	67 ⁶⁾
1-Propanol	237.5	8.44	139	~140 ⁷⁾
Methanol	293	9.17	2.78	10.7 ⁷⁾
Ethanol	293	7.87	9.73	23 ⁷⁾
1-Propanol	293	6.74	29.9	34 ⁷⁾

に近づくと仮定して ($F(t) \sim F_{eq} (1 - e^{-t/\tau_s})$) その時間平均 $\frac{1}{\tau_s} \int_0^{\tau_s} F(t) dt = F_{eq}/e$ を F の大きさとした。 F_{eq} の値は熱平衡状態の溶媒和電子のモデル計算²⁾ から求めることができる。変分法(II)で計算した溶媒和時間とその実験値との比較を表2に示す。 r_0 の値は Methanol, Ethanol, 1-Propanol に対しそれぞれ 1.6, 1.8, 2.0 Å とした。

§ 4. 結 論

計算結果は 1-Propanol に対してはほぼ満足すべき値が得られたが, Ethanol, Methanol の順に実験値との一致が悪くなる。特に融点付近の Methanol (181K) が最も悪い結果を与える。この主な原因として考えられる事は,

i) a が大きくなるにつれて非線型性が増大する。ii) 分子の size が小さくなる程, Stokes' Law で双極子間相互作用を有効に取り込む事が困難になる, 等であろう。Master 方程式から出発すれば i) の問題は解決されるかも知れないが, ii) の困難を除くことは難しい。その外, F の大きさは分子の配向に従って変化するから, F と θ の時間的变化を self-consistent に取扱う必要もあると思われる。以上, 最も素朴な方法で溶媒和時間を求めてみたが, この分野に対する統計力学的取扱いはまだ始ったばかりの段階で今後の発展が期待される。尚, 東北大学工学部の広池教授に数学的援助をうけました事を厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) R.Schiller and Sz. Vass, Int. J. Radiat. Phys. Chem. **6** (1974), 223.
- 2) K.Fueki, D.Feng and L.Kevan, J. Phys. Chem. **78** (1974), 393; *ibid.*, **80** (1976), 1381.
- 3) M.Tachiya and A.Mozumder, J. Chem. Phys. **63**(1975), 1959.
- 4) 安藤, 中島, 分子構造総合討論会要旨集, 東京 (1976)
T.Ando, Chem. Phys. Lett.
- 5) J.H.Baxendale and P.Wardman, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **69** (1973), 584.
- 6) L.Gilles, J.E.Aldrich and J.W.Hunt, Nature, Phys. Sci. **243**(1973), 70.
- 7) W.J.Chase and J.W.Hunt, J. Phys. Chem. **79**(1975), 2835.